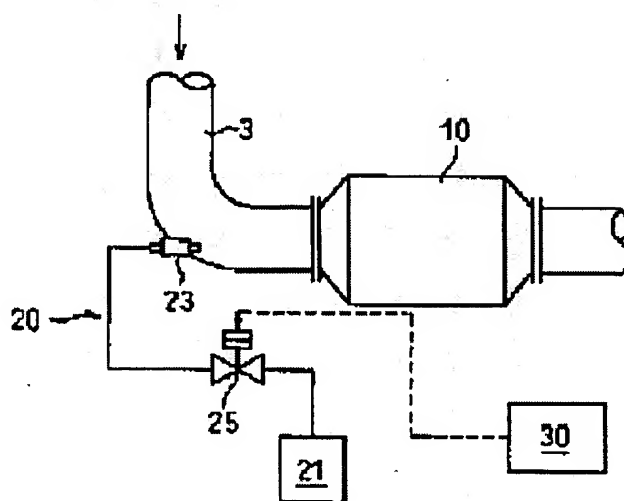


**EXHAUST PURIFICATION METHOD AND DEVICE THEREOF****Publication number:** JP2000257419**Publication date:** 2000-09-19**Inventor:** YANAGIHARA HIROMICHI; TSUKASAKI YUKIHIRO;  
ISHIYAMA SHINOBU; KOBAYASHI MASAOKI;  
TAWARA ATSUSHI**Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:****- international:** **B01D53/94; F01N3/20; B01D53/94; F01N3/20;** (IPC1-7): F01N3/24; B01D53/86; B01D53/94; B01J29/22; F01N3/08; F01N3/10; F01N3/20; F01N3/36**- european:** B01D53/94F2; F01N3/20D**Application number:** JP19990055554 19990303**Priority number(s):** JP19990055554 19990303**Also published as:**EP1033479 (A2)  
EP1033479 (A3)  
EP1033479 (B1)  
DE60012250T (T2)**Report a data error here****Abstract of JP2000257419**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain high NOX purification efficiency without adjusting exhaust to a rich air-fuel ratio by generating a low temperature oxidation reaction after supplying reductant, while retaining exhaust purification catalyst in a prescribed temperature range, and continuously producing reaction activated substance such that combustion exhaust at a specified air excess ratio is supplied. **SOLUTION:** A reductant supply device 20 for supplying liquid reductant is provided upstream of exhaust purification catalyst (RAP catalyst) 10 disposed in an exhaust passage 3. The RAP catalyst is obtained by carrying oxidized catalyst components, such as Pt and Pd on the multi-porous zeolite. A combustion state in an engine 1 is adjusted, such that an excess air ratio of the combustion exhaust flowing through the exhaust passage 3 becomes 1.0 or more. The flow rate of the reductant injected from a nozzle 23 is controlled by adjusting an opening degree of a control valve 25 in a control device 30. Furthermore, by allowing the exhaust temperature and excess air ratio to be within the range where a low-temperature oxidation reaction takes place on the catalyst, the reductant is converted into a radical and reacts preferentially with NOX in the exhaust, realizing high purification efficiency.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-257419

(P2000-257419A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
F 0 1 N 3/24		F 0 1 N 3/24	L 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 J 29/22	A 4 D 0 4 8
53/94		F 0 1 N 3/08	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 29/22		3/10	A
F 0 1 N 3/08		3/20	D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-55554

(22) 出願日 平成11年3月3日 (1999.3.3)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 柳原 弘道

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 塚崎 之弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

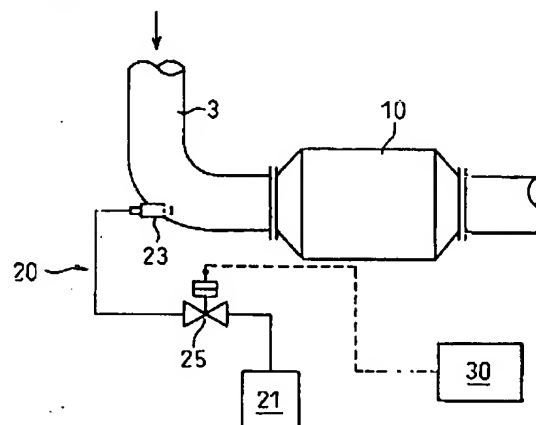
(54) 【発明の名称】 排気浄化方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 排気空燃比をリッチ空燃比に調整することなく高い $\text{NO}_x$  浄化効率を達成する。

【解決手段】 酸化触媒成分を含み、触媒成分活性化温度より低い所定の温度領域において還元剤を酸素の存在下において燃焼を伴わずに酸化して継続的に還元剤のラジカルを生成する排気浄化触媒を排気通路に配置し、この排気浄化触媒を上記所定温度領域に維持しつつ触媒に還元剤を供給して還元剤ラジカルを生成し、同時にこの排気浄化触媒に空気過剰率が1.0以上の燃焼排気を供給する。触媒上で生成された還元剤ラジカルは酸素過剰雰囲気においても優先的に排気中の $\text{NO}_x$  と反応するため、排気空燃比をリッチ空燃比に調整することなく排気中の $\text{NO}_x$  が高い浄化効率で還元浄化される。

図 1



- 3...排気通路  
10...排気浄化触媒 (RAP 触媒)  
20...還元剤供給装置  
30...制御装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化触媒成分を含み、所定の温度領域より高い温度領域では供給された還元剤を酸素の存在下において燃焼させ、前記所定の温度領域では供給された還元剤を酸素の存在下において燃焼を伴わずに酸化して継続的に反応活性物質を生成する低温酸化反応を行う排気浄化触媒を排気通路に配置し、

前記排気浄化触媒を前記所定の温度領域に維持しつつ排気浄化触媒に還元剤を供給することにより還元剤の前記低温酸化反応を生じさせ継続的に前記反応活性物質を生成し

前記排気浄化触媒に空気過剰率が1.0以上の燃焼排気を供給し、前記排気浄化触媒上で生成した前記反応活性物質と排気中の $\text{NO}_x$ とを反応させて排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化する排気浄化方法。

【請求項2】 前記排気浄化触媒に供給する燃焼排気の空気過剰率を1.0以上かつ1.7以下とする請求項1に記載の排気浄化方法。

【請求項3】 前記排気浄化触媒は、酸化触媒成分と還元触媒成分とをそれぞれ酸化触媒成分による酸化能力と還元触媒成分による還元能力とがほぼ同等になる量だけ含む請求項1または請求項2に記載の排気浄化方法。

【請求項4】 前記排気浄化触媒は供給された還元剤を触媒内に保持し、酸素存在下の前記所定温度領域において、前記保持した還元剤の低温酸化反応を生じさせることにより触媒上に継続的に前記反応活性物質を生成する請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の排気浄化方法。

【請求項5】 内燃機関の排気通路に、供給された還元剤を保持し所定の活性化温度以上の触媒温度において酸素過剰雰囲気下で還元成分と排気中の $\text{NO}_x$ とを選択的に反応させることが可能な、酸化触媒成分を含む排気浄化触媒を配置し、

該排気浄化触媒に還元剤を供給し酸素過剰雰囲気下で前記排気浄化触媒温度を前記還元成分の沸点より高く、かつ前記活性化温度より低い所定の温度領域にすることにより、前記還元成分に燃焼を伴わずに酸化して反応活性物質を生成する低温酸化反応を生じさせ、生成した反応活性物質と機関排気中の $\text{NO}_x$ とを反応させ排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化する内燃機関の排気浄化方法。

【請求項6】 前記内燃機関の始動前に前記排気浄化触媒に前記還元剤を供給する請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項7】 前記排気浄化触媒は白金またはパラジウムを触媒成分として担持し、生成した前記反応活性物質を触媒成分表面に吸着可能である請求項5または請求項6に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項8】 還元剤の供給を継続して行うことにより前記低温酸化反応により前記反応活性物質を触媒上に継続的に生成し、消費された反応活性物質を触媒に補充す

る請求項5から請求項7のいずれか1項に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項9】 前記還元剤として液状炭化水素を使用し、炭化水素の性状に応じて触媒への還元剤の供給量または触媒温度の少なくとも一方を変化させることにより触媒上で所望量の前記反応活性物質を生成させる請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項10】 前記排気浄化触媒を通過後の排気中の特定成分濃度を検出し、該特定成分の濃度に応じて前記排気浄化触媒への還元剤供給条件を変化させる請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項11】 更に、前記排気浄化触媒の上流側に、酸化触媒成分を含み前記所定の温度領域において供給された還元剤に低温酸化反応を生じさせることの可能な上流側排気浄化触媒を配置し、該上流側排気浄化触媒の酸化能力を下流側の排気浄化触媒の酸化能力より小さくするようにした請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は排気浄化方法に関し、詳細には空気過剰率が1より高いリーン空燃比排気中の $\text{NO}_x$ を浄化する排気浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】空気過剰率が1より高い、すなわち酸素過剰雰囲気（リーン空燃比）の排気中の $\text{NO}_x$ の浄化に用いられる排気浄化触媒としては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒や選択還元触媒が知られている。 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒は、アルミナ等の担体上にバリウム（Ba）等の成分と、白金（Pt）のような貴金属とを担持したもので、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに、排気中の $\text{NO}_x$ （ $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ ）を硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の形で吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ の吸放出作用を行う。例えば、リーン空燃比の排気を $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒に供給すると排気中の $\text{NO}_x$ は $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒に吸収され $\text{NO}_x$ が排気から除去される。また、 $\text{NO}_x$ を吸収した $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒に炭化水素等の還元剤を供給すると供給された還元剤が $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒上で酸化して $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒の雰囲気酸素濃度が低下する。これにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒からは $\text{NO}_x$ が放出され、排気中の還元剤により $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒上で還元浄化される。

【0003】また、選択還元触媒は、例えばゼオライトに触媒成分として、銅（Cu）をイオン交換等により、或いは白金（Pt）を含浸などにより担持させた物が用いられる。選択還元触媒は排気空燃比がリーンのときに、適量のHC、CO等の存在下で $\text{NO}_x$ をHC、COと選択的に反応させることにより、排気中の $\text{NO}_x$ を還元して $\text{N}_2$ に転換する機能を有している。すなわち、選択還元触媒では、流入する排気中に炭化水素（HC）等

の成分が存在すると、これらHC成分等がゼオライトの細孔に吸着される。また、選択還元触媒の白金、銅等の金属成分にはリーン空燃比下で排気中の $\text{NO}_x$ 成分が吸着される。そして、ゼオライトに吸着されたHC等の成分は一定の温度範囲で表面に侵出し白金、銅等の表面に吸着された $\text{NO}_x$ と優先的に反応し $\text{NO}_x$ が還元浄化される。

【0004】このような排気浄化触媒を用いた排気浄化装置の例としては、例えば特開平4-330314号公報に記載されたものがある。同公報の装置は、ディーゼル機関の排気通路に銅-ゼオライトを使用した選択還元触媒を配置し、触媒上流側の排気通路に還元剤としての燃料を噴射する手段を設けている。同公報の装置では、選択還元触媒が活性化する温度（活性化温度）以上の温度領域で機関排気中の炭化水素濃度に応じて排気通路に噴射する燃料量を制御して、選択還元触媒に常に適量の酸素が供給されるようにしている。これにより、ディーゼル機関からのリーン空燃比排気中の $\text{NO}_x$ が選択還元触媒に吸着された炭化水素成分により還元浄化される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記公報の装置のように選択還元触媒を用いてリーン空燃比の排気中で選択還元触媒に還元剤を供給して排気中の $\text{NO}_x$ を浄化する場合には $\text{NO}_x$ の高い浄化率が得られない問題がある。これは、選択還元触媒に担持される白金、銅等は酸化触媒として機能するため、酸素過剰雰囲気では炭化水素成分は $\text{NO}_x$ よりも酸素と反応を生成してしまうからである。つまり、リーン空燃比排気中で選択還元触媒に還元剤を供給すると、供給された（或いは選択還元触媒から侵出した）炭化水素はその大部分が触媒上で燃焼して $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ を形成してしまうため炭化水素と $\text{NO}_x$ との反応が生じにくくなり、高い $\text{NO}_x$ 浄化率を得ることはできない。

【0006】一方、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒を用いた場合には、 $\text{NO}_x$ の放出と還元浄化とは還元雰囲気（リッチ空燃比）中で行われるため選択還元触媒に比較して高い $\text{NO}_x$ の浄化率を得ることができる。しかし、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒から $\text{NO}_x$ を放出させ、還元浄化するためには $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒に流入する排気の空気過剰率を1.0より低く（リッチ空燃比に）する必要がある。このため、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒から $\text{NO}_x$ を放出させるべきときには、例えば通常時にリーン空燃比運転を行うガソリン機関等では一時的に機関をリッチ空燃比運転に切り換えたり、リッチ空燃比運転が困難なディーゼル機関等では多量の還元剤を排気通路に供給すること等により、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒に流入する排気空燃比を一時的にリッチ空燃比に調整する煩雑な操作が必要となる問題があった。

【0007】本発明は、上述した従来の排気浄化触媒の問題に鑑み、排気空燃比をリッチ空燃比に調整するこ

となく、しかも高い $\text{NO}_x$ 浄化効率を達成可能な排気浄化方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明によれば、酸化触媒成分を含み、所定の温度領域より高い温度領域では供給された還元剤を酸素の存在下において燃焼させ、前記所定の温度領域では供給された還元剤を酸素の存在下において燃焼を伴わずに酸化して継続的に反応活性物質を生成する低温酸化反応を行う排気浄化触媒を排気通路に配置し、前記排気浄化触媒を前記所定の温度領域に維持しつつ排気浄化触媒に還元剤を供給することにより還元剤の前記低温酸化反応を生じさせ継続的に前記反応活性物質を生成し前記排気浄化触媒に空気過剰率が1.0以上の燃焼排気を供給し、前記排気浄化触媒上で生成した前記反応活性物質と排気中の $\text{NO}_x$ とを反応させて排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化する排気浄化方法が提供される。

【0009】すなわち、請求項1の発明では還元剤の低温酸化反応により反応活性物質を継続的に生成し、この反応活性物質と排気中の $\text{NO}_x$ とを反応させて $\text{NO}_x$ を還元浄化する。ここでいう反応活性物質とは、例えば炭化水素等のラジカル（遊離基）のことである。通常、酸化力の強い（活性化した）酸化触媒等で酸素過剰雰囲気下で炭化水素（HC）が酸化する場合にも酸化過程で中間生成物としてHCラジカルが発生するが、発生したラジカルは直ちに酸素と反応して $\text{CO}_2$ 等に変化する。すなわち、酸化力の強い酸化触媒上でHCが酸化すると炭化水素の燃焼が生じる。

【0010】酸化触媒の活性が低い低温領域で還元剤を酸化させると、還元剤の酸化により生成したラジカルは直ちに酸素とは反応せずラジカル状態が維持される。また、この場合、触媒の活性が高い場合に較べて還元剤の酸化速度は遅く、供給された還元剤は一挙には酸化せず、比較的少量ずつ酸化していくため、触媒上では継続的にラジカルが発生するようになる。本明細書では、触媒の低温領域での上述の燃焼を伴わない酸化反応（継続的にラジカル成分が生成される酸化反応）を低温酸化反応と呼んでいる。また、低温酸化反応は、還元剤の酸化反応により発生する反応熱が還元剤の有する固有の発熱量より低くなる酸化反応とも言うことができる。炭化水素等のラジカルは、反応活性が非常に強く酸素の存在下においても $\text{NO}_x$ 等の化学的に不安定な物質と優先的に反応する。

【0011】請求項1の発明では、酸化触媒を例えば活性化温度より低い比較的低温の領域で使用し、酸素過剰雰囲気下で（リーン空燃比の排気を触媒に供給しながら）炭化水素等の還元剤を触媒に供給する。これにより、触媒上では継続的に炭化水素等のラジカルが生成されるようになり、生成したラジカルは排気中の $\text{NO}_x$ と反応し $\text{NO}_x$ が還元浄化される。すなわち、低温酸化反

応により生じた還元剤のラジカルを用いて $\text{NO}_x$ を還元することにより、酸素過剰雰囲気を維持したままで高い効率で排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化することが可能となる。

【0012】なお、気体状の還元剤を触媒に供給すると、低温酸化反応によるラジカルの生成速度が過大になり、過剰に生成したラジカルが酸素と反応して消費されるときに、反応により触媒温度が上昇してしまい低温酸化反応が生じにくくなるおそれがある。このため、触媒に供給する還元剤は液体状のものを使用して、触媒上での蒸発の過程を経て低温酸化反応が生じるようにすることにより、比較的低い速度で継続的にラジカルが生成されるようにすることが好ましい。

【0013】請求項2に記載の発明によれば、前記排気浄化触媒に供給する燃焼排気の空気過剰率を1.0以上かつ1.7以下とする請求項1に記載の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項2に記載の発明では排気浄化触媒の雰囲気酸素濃度が低温酸化反応でラジカルが最も継続的に生成し易い条件に制御される。還元剤の低温酸化反応によりラジカルを生成するためには酸素が必要となる。このため、排気浄化触媒に供給する排気の空気過剰率は1.0以上である必要がある。一方、排気中の酸素濃度が高くなるにつれてラジカルの生成速度は速くなるが、この場合には供給した還元剤が短時間でラジカルに変化してしまい、触媒上に継続的にラジカルが存在する状態を実現することが困難になる場合がある。実験の結果、触媒上に継続して還元剤のラジカルが存在する状態を実現するためには空気過剰率が1.0以上かつ1.7以下の範囲が好ましいことが判明している。本発明では、排気浄化触媒に供給する排気の空気過剰率を1.0以上1.7以下とすることにより供給した還元剤により触媒上に継続的にラジカルを生成させ、排気中の $\text{NO}_x$ を連続的に還元浄化可能としている。

【0014】請求項3に記載の発明によれば、前記排気浄化触媒は、酸化触媒成分と還元触媒成分とをそれぞれ酸化触媒成分による酸化能力と還元触媒成分による還元能力とがほぼ同等になる量だけ含む請求項1または請求項2に記載の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項3に記載の発明では、排気浄化触媒は酸化触媒成分に加えて還元触媒成分を含んでおり、還元触媒成分の還元能力が酸化触媒成分の酸化能力にほぼ拮抗するようにされている。前述したように、触媒の酸化能力が高いと供給された還元剤は一挙に燃焼してしまい低温酸化反応が生じなくなる。また、酸化触媒成分は一般的に温度が高くなるにつれて酸化能力が増大する。このため、酸化触媒成分のみを使用する場合には触媒が活性化する温度よりかなり低い温度で触媒に還元剤を供給する必要が生じ、触媒の使用温度範囲が狭くなる傾向がある。本発明では、排気浄化触媒に酸化触媒成分に加えて還元触媒成分を担持させることにより、相対的に酸化触媒成分の酸

化能力を低減するようにしている。これにより、触媒の温度が高くなっても排気浄化触媒全体としての酸化能力は増大せず、比較的高温でも還元剤の低温酸化反応を生じさせることが可能となる。すなわち、本発明では、酸化触媒成分に加えて還元触媒成分を排気浄化に担持させたことにより、広い温度範囲で還元剤ラジカルを触媒上に継続的に生成することが可能となっている。

【0015】請求項4に記載の発明によれば、前記排気浄化触媒は供給された還元剤を触媒内に保持し、酸素存在下の前記所定温度領域において、前記保持した還元剤の低温酸化反応を生じさせることにより触媒上に継続的に前記反応活性物質を生成する請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項4に記載の発明では排気浄化触媒は供給された還元剤を触媒内に保持する機能を付与されている。この機能は、例えば触媒担体として水素吸蔵合金やペロブスカイト構造を有する物質等のように、構造内に炭化水素や水素等を吸着または吸収可能なものを使用することにより付与できる。触媒内に還元剤を保持可能とすることにより、保持された還元剤が所定温度領域において徐々に放出され触媒上で低温酸化反応を起こすようになる。このため、触媒上では還元剤のラジカルが継続的に発生するようになる。

【0016】請求項5に記載の発明によれば、内燃機関の排気通路に、供給された還元剤を保持し所定の活性化温度以上の触媒温度において酸素過剰雰囲気下で還元成分と排気中の $\text{NO}_x$ とを選択的に反応させることが可能な、酸化触媒成分を含む排気浄化触媒を配置し、該排気浄化触媒に還元剤を供給し酸素過剰雰囲気下で前記排気浄化触媒温度を前記還元成分の沸点より高く、かつ前記活性化温度より低い所定の温度領域にすることにより、前記還元成分に燃焼を伴わずに酸化して反応活性物質を生成する低温酸化反応を生じさせ、生成した反応活性物質と機関排気中の $\text{NO}_x$ とを反応させ排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化する内燃機関の排気浄化方法が提供される。

【0017】すなわち、請求項5に記載の発明では、酸化触媒成分を含む排気浄化触媒を還元剤の低温酸化反応が生じる領域で使用することにより還元剤のラジカルを生成し排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化する。前述したように、選択還元触媒等の排気浄化触媒は触媒温度が活性化温度以上である場合には、酸素過剰雰囲気下においても炭化水素等の還元剤と排気中の $\text{NO}_x$ とを選択的に反応させて $\text{NO}_x$ を還元することができるが、酸素過剰雰囲気下では還元剤と排気中の酸素との反応が支配的になるため $\text{NO}_x$ の浄化率は低くなる。本発明では、酸化触媒成分を含む排気浄化触媒を所定の温度に維持することにより還元剤に低温酸化反応を生じさせるようにして酸素過剰雰囲気下においても $\text{NO}_x$ の高い浄化率を達成する。還元剤の低温酸化反応により継続的に触媒上に還元剤の反応活性物質（ラジカル）を発生させることによ

り、過剰酸素雰囲気下においてもラジカルと $\text{NO}_x$ との反応が優先的に起こるようになり排気中の $\text{NO}_x$ が浄化される。なお、排気浄化触媒が活性化する温度では酸化触媒成分の能力が高くなっており還元剤の燃焼が生じるため、上記所定温度は活性化温度より低い温度とされる。また、排気浄化触媒に供給された還元剤が液状のままでは低温酸化反応は生じにくくなるため、上記所定温度は還元剤の沸点より高い温度であることが必要となる。

【0018】請求項6に記載の発明によれば、前記内燃機関の始動前に前記排気浄化触媒に前記還元剤を供給する請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項6に記載の発明では内燃機関の始動前、すなわち排気浄化触媒に排気が到達する前に排気浄化触媒に還元剤を供給しておく。供給された還元剤は排気浄化触媒に吸着され、或いは排気浄化触媒表面上を覆った状態になる。

【0019】この状態で機関が始動して排気が排気浄化触媒に到達すると排気浄化触媒温度が上昇する。排気浄化触媒の温度が低温酸化反応が生じる領域に入ると供給された還元剤は排気浄化触媒上で酸化し低温酸化反応を生じる。還元剤は機関始動前に触媒全体に供給されているため、この場合低温酸化反応は触媒全体で生じ触媒表面全体が生成したラジカルに覆われた状態になる。

【0020】機関を始動後 $\text{NO}_x$ を含む排気が排気浄化触媒に供給されてから還元剤を供給すると生成したラジカルは直ちに $\text{NO}_x$ と反応し消費される。このため、ラジカル生成速度と $\text{NO}_x$ 流入量とのバランスがとれている間は、 $\text{NO}_x$ がラジカルにより良好に浄化されるが、低温酸化反応によるラジカル生成速度は比較的遅いため、一旦ラジカル生成と $\text{NO}_x$ の流入とのバランスが崩れると例えば触媒が生成するラジカル量が不足し排気中の $\text{NO}_x$ が未反応のまま触媒を通過してしまう場合がある。また、触媒表面に $\text{NO}_x$ や酸素が吸着された状態では還元剤のラジカルは生成しにくくなり、十分なラジカルが生成されない場合が生じる。本発明では、排気が到達する前に排気浄化触媒に還元剤を供給するため、排気浄化触媒の温度上昇時には機関停止中に触媒表面に吸着された酸素は還元剤と反応して消費される。このため、本発明では触媒全体で還元剤の低温酸化反応が生じるようになり、触媒表面全体が生成されたラジカルで覆われるようになる。このため、排気中の $\text{NO}_x$ が触媒表面に吸着されることが防止されるとともに、流入する $\text{NO}_x$ 量の変動が生じてラジカルが不足する事態が生じない。

【0021】請求項7に記載の発明によれば、前記排気浄化触媒は白金またはパラジウムを触媒成分として担持し、生成した前記反応活性物質を触媒成分表面に吸着可能である請求項5または請求項6に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項7に記載の

発明では排気浄化触媒は白金またはパラジウムを触媒成分として担持している。白金やパラジウムは酸化触媒として機能し生成されたラジカルを表面上に良好に吸着する。これにより、低温酸化反応により生成されたラジカルは触媒表面を覆うようになる。

【0022】請求項8に記載の発明によれば、還元剤の供給を継続して行うことにより前記低温酸化反応により前記反応活性物質を触媒上に継続的に生成し、消費された反応活性物質を触媒に補充する請求項5から請求項7のいずれか1項に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項8に記載の発明では還元剤の供給が継続的に行われる。このため、 $\text{NO}_x$ との反応により消費されたラジカルが補充され触媒上には常に十分な量のラジカルが存在するようになり、ラジカル不足による $\text{NO}_x$ 浄化率の低下が生じない。なお、還元剤の継続的な供給とは、例えば常時少量の還元剤を触媒に連続的に供給する連続供給と、必要量の還元剤をある時間毎に供給する間欠供給との両方を含んでいる。

【0023】請求項9に記載の発明によれば、前記還元剤として液状炭化水素を使用し、炭化水素の性状に応じて触媒への還元剤の供給量または触媒温度の少なくとも一方を変化させることにより触媒上で所望量の前記反応活性物質を生成させる請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項9に記載の発明では還元剤として液状炭化水素、例えば燃料油等が使用される。また、液状炭化水素はその性状により同一条件であっても炭化水素ラジカル生成量が異なることが判明している。例えばセタン価の高い燃料油では同一条件でもセタン価の低い燃料油よりラジカル生成量が多い。

【0024】本発明では、供給する還元剤の性状により還元剤供給量と触媒温度の少なくとも一方を変化させることにより触媒上でのラジカル生成量を制御する。例えばセタン価の低い燃料油を還元剤として使用する場合には、セタン価の高い燃料油を使用する場合に較べて燃料油供給量を増大するようにすれば生成するラジカル量が低下することが防止される。また、ラジカル生成量は同一の燃料油であっても触媒温度の上昇とともに増大するため、セタン価の低い燃料油を使用する場合にはセタン価の高い燃料油を使用する場合に較べて触媒温度を上昇させるようにしても良い。

【0025】請求項10に記載の発明によれば、前記排気浄化触媒を通過後の排気中の特定成分濃度を検出し、該特定成分の濃度に応じて前記排気浄化触媒への還元剤供給条件を変化させる請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。すなわち、請求項10に記載の発明では、排気浄化触媒通過後の排気中の特定成分濃度に応じて排気浄化触媒への還元剤供給条件を変化させる。ここで、排気中の特定成分としては、排気浄化触媒で生成される還元剤ラジカル（例えばアルデヒド基）や



NO<sub>x</sub> 成分等のように排気浄化触媒でのNO<sub>x</sub> の浄化状態を表すものが使用される。例えば排気浄化触媒通過後の排気のNO<sub>x</sub> 濃度が高い場合（或いはラジカル成分濃度が低い場合）には、排気浄化触媒出でのラジカル生成量が少ないために未浄化のNO<sub>x</sub> が下流側に流出したと考えられる。この場合には、排気浄化触媒への還元剤供給量を増大すること等により、排気浄化触媒上でのラジカル生成量を増大すれば未浄化のNO<sub>x</sub> が下流側に流出することを防止できる。これにより、機関のNO<sub>x</sub> 生成量が変動するような場合にも常にNO<sub>x</sub> の浄化効率を高く維持することが可能となる。

【0026】請求項11に記載の発明によれば、更に、前記排気浄化触媒の上流側に、酸化触媒成分を含み前記所定の温度領域において供給された還元剤に低温酸化反応を生じさせることの可能な上流側排気浄化触媒を配置し、該上流側排気浄化触媒の酸化能力を下流側の排気浄化触媒の酸化能力より小さくするようにした請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法が提供される。

【0027】すなわち、請求項11に記載の発明では、上流側に配置した酸化能力の比較的小さい排気浄化触媒と、下流側に配置した比較的大きな排気浄化触媒とを用いて低温酸化反応によりラジカルを生成する。前述したように、触媒上では還元剤の低温酸化反応が比較的低い速度で生じ還元剤のラジカルへの転換が一旦に生じることなくラジカルが継続的に生成されることがNO<sub>x</sub> の浄化率を向上させるうえでは望ましく、このためには触媒の酸化能力は小さい方が好ましい。しかし、還元剤の低温酸化反応の速度が低いと、供給された還元剤のうちラジカルに転換されずそのまま触媒下流側に流出する量が増大することになる。本発明では、上流側に比較的大きな酸化能力の低い排気浄化触媒を配置し、この排気浄化触媒により還元剤に低温酸化反応を生じさせることにより継続的にラジカルを生成し排気中のNO<sub>x</sub> を高い浄化率で浄化する。一方、この場合には還元剤の一部が排気浄化触媒上でラジカルに転換されることがなく下流側に流出することになる。しかし本発明では、排気浄化触媒の下流側には酸化能力が比較的大きな排気浄化触媒が配置されているため、上流側の触媒を通過した未反応の還元剤は下流側の排気浄化触媒の一部が吸着され、残りは排気浄化触媒上で低温酸化反応によりラジカルに転換し、上流側の排気浄化触媒で浄化されなかった排気中のNO<sub>x</sub> と反応する。このため、上流側の排気浄化触媒から流出する還元剤の大気への放出が防止されるとともに、全体としてのNO<sub>x</sub> の浄化効率が更に向上する。

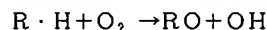
【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。以下の実施形態では、供給された還元剤（燃料油）を炭化水素ラジカルに転換することにより排気中のNO<sub>x</sub> を浄化する排気浄化触媒が使用される。この触媒は、担持成分、構成等については公知の排気浄化触媒

と類似するが、従来の触媒とは全く異なる条件下で機能し排気中のNO<sub>x</sub> を高効率で浄化する。このため、以下の説明では、従来の排気浄化触媒と区別するために本発明で使用される排気浄化触媒を便宜的にRAP（Radical Active Process）触媒と呼ぶことにする。

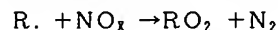
【0029】まず、最初にRAP触媒のNO<sub>x</sub> 浄化作用について説明する。RAP触媒は、白金（Pt）、パラジウム（Pd）等の酸化触媒成分を含む触媒であり、例えばPt、Pdを担持した選択還元触媒、或いはNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒等もRAP触媒として使用することが可能である。これらの触媒は通常の使用法では、担持した酸化触媒成分の酸化能力が高くなる活性化温度（例えば300℃）以上の領域で使用される。活性化温度以上の触媒温度でこれらの酸化触媒成分に還元剤（燃料油）が供給されると、還元剤は触媒上で燃焼し、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> に転換される。これに対して、RAP触媒では酸化触媒成分の活性化温度より低い温度範囲で還元剤（燃料油）を供給し、低温酸化反応を生じさせることによって炭化水素の中間酸化物を生成しこの中間酸化物から炭化水素のラジカル（遊離基）（例えばアルデヒド系ラジカル、カルボン酸系ラジカル、アルコール系ラジカル等）を生成する。これらのラジカルは反応活性が高くNO<sub>x</sub> 等の化学的に不安定な物質と特に反応し易いため、酸素過剰雰囲気下においても酸素との反応よりNO<sub>x</sub> との反応が優先されるようになる。

【0030】すなわち、RAP触媒に酸素過剰雰囲気下で炭化水素R・H（Rはアルデヒド基、メチル基等）が供給されると炭化水素が酸化されて、



の反応により中間酸化物ROが生成される。この中間酸化物は更に触媒（Pt等）上で、RO→R・の反応によりR・（ラジカル）に転換される。

【0031】上記により生成したラジカルR・はNO<sub>x</sub>（NO、NO<sub>2</sub>等）と優先的に反応して、NO<sub>x</sub> から酸素を奪い酸化物RO<sub>2</sub>を生成する。すなわち、



これにより、NO<sub>x</sub> がN<sub>2</sub> に還元される。触媒の活性化温度以上の領域における炭化水素の酸化反応においても中間酸化物ROは生成されているが、この領域では触媒の酸化能力が高いため生成された中間酸化物は酸素の存在下で直ちに酸化され最終酸化物RO<sub>2</sub>になってしまうため、触媒の高温領域における酸化反応（燃焼）ではラジカルR・は生成されない。

【0032】上記の炭化水素ラジカルR・を生成する反応を本明細書では低温酸化反応と称しているが、低温酸化反応は、炭化水素の燃焼を伴わない酸化反応、或いは反応により生成される熱量が供給された炭化水素の発熱量より小さくなる領域での酸化反応として定義することができる。低温酸化反応には上述したように中間酸化物の生成のために酸素が必要となる。また、生成したラジ

カルは酸素存在下においても活発に $\text{NO}_x$ と反応して $\text{NO}_x$ を還元するため、高い $\text{NO}_x$ 浄化率を達成することができる。このため、RAP触媒を空気過剰率が1.0より大きい燃焼排気が流通する排気通路に配置し、還元剤をRAP触媒に供給して低温酸化反応を生じさせることにより、RAP触媒上で生成した炭化水素ラジカルを用いて排気中の $\text{NO}_x$ を還元浄化することが可能となる。この場合、従来の選択還元触媒では酸素存在下で $\text{NO}_x$ の還元反応を行うため低い $\text{NO}_x$ 浄化率しか達成できなかったのに対し、炭化水素ラジカルは酸素存在下においても $\text{NO}_x$ と優先的に反応するため高い $\text{NO}_x$ 浄化率を達成することが可能となる。また、従来の $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒では吸収した $\text{NO}_x$ を還元浄化するために触媒に多量の還元剤を供給して触媒に流入する排気の空気過剰率を1.0以下に低下させる必要があり、排気の空気過剰率の複雑な制御が必要になっていたのに対して、RAP触媒触媒では流入する排気の空気過剰率を1.0以上（すなわちリーン空燃比）に固定したままで排気中の $\text{NO}_x$ の還元浄化が可能となる利点がある。

【0033】RAP触媒を使用して、排気中の $\text{NO}_x$ を高い効率で浄化するためには、(1)触媒上で低温酸化反応が生じること、及び、(2)低温酸化反応により継続的にラジカルが生成されること、の2つの条件を満足することが必要となる。これらの条件を満足するためには、触媒の温度、排気の空気過剰率、還元剤供給条件等を特定の範囲に調整することが好ましい。以下、これらの条件について説明する。

【0034】(1)触媒温度条件  
前述したように、触媒の酸化能力が高い状態では供給された還元剤（燃料油）は触媒上で燃焼してラジカルを生成することなく $\text{CO}_2$ 等の最終酸化物になってしまう。このため、触媒温度は少なくとも触媒の活性化温度より低く触媒の酸化能力が比較的低くなる温度領域になければならない。また、触媒温度が低過ぎると酸化反応そのものが生じなくなる。また、RAP触媒に供給された還元剤が液体の状態になっていると化学反応が生じにくい。ため、少なくとも低温酸化反応が生じる状態では還元剤は気化している必要があり、触媒温度は供給された還元剤の沸点より高くなっている必要がある。更に、低温酸化反応が生じる温度領域でもラジカル生成速度は触媒温度が高いほど大きくなるが、ラジカル生成速度が過大になると供給した還元剤が一挙にラジカルに転換されてしまう。供給した還元剤が一挙にラジカルに転換されてしまうと、触媒上では一時的に還元剤が不足してラジカルの生成が停止してしまう。一方、供給した還元剤が一挙にラジカルに転換されると一度に多量のラジカルが触媒上に生成されるが、このラジカルはそのまま触媒上に残留するわけではなく $\text{NO}_x$ の還元で使用されなかった過剰なラジカルは排気中の酸素と反応して消費されてしまう。このため、ラジカル生成速度、すなわち低温酸化反

応の速度が大き過ぎると触媒上に一時的にラジカルが存在しない状態が生じ、 $\text{NO}_x$ を浄化することができない。従って、触媒温度は低温酸化反応の速度が比較的低くなる領域とする必要がある。

【0035】すなわち、上記から $\text{NO}_x$ 浄化のためのRAP触媒触媒温度は、少なくとも酸化触媒成分の活性化温度より低く、しかも供給する還元剤の沸点より高いことが必要とされ、更に比較的低い反応速度で低温酸化反応が生じることが必要とされる。この温度領域は、使用する触媒成分や還元剤の種類によっても異なってくるが、例えば、軽油を還元剤として使用する場合には約170℃が下限温度となる。

【0036】また、上記温度領域の上限については、触媒の酸化能力が高いほど低くなる傾向があり、酸化能力が高い触媒を使用する場合には低くなり、酸化能力が低い触媒を使用する場合には高くなる。また、酸化能力の高い酸化触媒を担持させる場合にも、同時に還元触媒成分（例えばロジウム（Rh））を酸化触媒とともに担持させることにより上記温度領域の上限を高くすることが可能である。

【0037】すなわち、還元触媒成分を酸化触媒に加えて担持させることにより酸化触媒成分の酸化能力が還元触媒成分の還元能力により抑制されるため、触媒全体としての酸化能力は高温の領域でも比較的小さくなる。特に、酸化触媒成分による酸化能力と還元触媒成分による還元能力とがほぼ同等になるような量の酸化触媒成分と還元触媒成分とを触媒に担持させると低温酸化反応が生じる上限温度を大きく拡大することが可能となる。例えば、Pt、Pd等の酸化触媒成分のみを担持させた場合には活性温度（300℃）以上では低温酸化反応は生じないが、Pt、Pd等の酸化触媒とともに、ロジウム（Rh）等の還元触媒成分を担持させることにより低温酸化反応の上限温度は430℃程度まで上昇することが判明している。

【0038】従って、 $\text{NO}_x$ 浄化のためのRAP触媒の使用温度領域は約170℃～約430℃程度となる。

#### (2)排気の空気過剰率

上述したように、低温酸化反応によるラジカル生成のためには酸素が必要となる。このため、RAP触媒は酸素過剰雰囲気調整する必要があり、触媒に供給する排気の空気過剰率は1.0以上となっている必要がある。

【0039】一方、低温酸化反応の反応速度は排気中の酸素濃度が高いほど高くなる。このため、排気中の酸素濃度が過度に高くなると反応速度の増大のために供給された還元剤が一挙にラジカルに転換されてしまい、触媒温度が高い場合と同様に継続的にラジカルを生成することができなくなる問題が生じる。このため、排気の空気過剰率は1.0以上の特定の範囲にあることが必要とされる。この空気過剰率の範囲は使用する触媒、温度条件等によっても変化するが、Pt、Pdを担持させたRA



P触媒では実験の結果空気過剰率が1.0~1.7の範囲にあるときに最も高いNO<sub>x</sub> 浄化効率が得られることが判明している。

【0040】通常、ディーゼル機関の場合には運転時の空気過剰率は1.6程度までは低下させることが可能であるため、上記空気過剰率はディーゼル機関でも十分に達成可能な範囲となっている。

### (3) 還元剤供給条件

上述したように、NO<sub>x</sub> を高効率で浄化するためには供給された還元剤が一挙にラジカル化しないで比較的低い反応速度で継続的に触媒上にラジカルを生成し続けることが望ましい。このためには、還元剤を液体の状態RAP触媒に到達させることが好ましい。還元剤が気体状態で触媒に到達すると触媒上では反応が急激に進んでしまい、供給された還元剤が一挙にラジカルに転換される場合が生じるからである。還元剤が液状のまま触媒に到達すると、還元剤が触媒上で気化する過程を経てから低温反応を生じるため、気化の過程で気体状の還元剤が比較的緩やかな速度で還元剤に供給されるようになる。このため、液体状の還元剤を供給することにより、ラジカル生成速度が低くなり触媒上で継続的にラジカルが生成するようになる。

【0041】上記のように、RAP触媒で排気中のNO<sub>x</sub> を高効率で浄化するための条件は以下になる。

(1) 触媒温度を、供給する還元剤の沸点以上であり、担持した酸化触媒成分の活性化温度より低い特定の低温反応が生じる温度(例えば170℃~430℃)に維持する。

【0042】(2) 排気の空気過剰率を1.0以上の、ラジカル生成速度が過大にならない範囲(例えば1.0~1.7程度)に維持する。

(3) 液体の還元剤を使用し、還元剤が液体状態のまま触媒に到達するようにする。

以下に説明する実施形態では、RAP触媒を使用して上記(1)から(3)の条件を満たすことによりNO<sub>x</sub> の高い浄化効率を達成している。

### 【0043】第1の実施形態

図1は、本発明の排気浄化方法の第1の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を説明する図である。図1において、3は内燃機関、火炉等の燃焼排気流れる排気通路、10は排気通路3に配置された後述するRAP触媒を示す。本実施形態では、触媒10の上流側の排気通路に液体還元剤を供給する還元剤供給装置20が設けられている。

【0044】還元剤供給装置は、ポンプ、加圧タンク等の加圧還元剤供給源21と、供給源21から供給される還元剤を触媒10上流側の排気通路3内に噴射する還元剤ノズル23とを備えている。図1に25で示すのは、加圧供給源21からノズル23に供給される還元剤の流量を調節する制御弁である。本実施形態で使用される還

元剤としては、触媒10上で気化して炭化水素を生成する液体炭化水素が使用され、例えば比較的気化しにくい灯油、軽油等の燃料油が使用される。還元剤ノズル23は、噴射された燃料油が排気中で気化することなく液状のまま触媒10に到達するように触媒10に近接した位置に配置されている。

【0045】本実施形態で使用するRAP触媒は、例えば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の酸化触媒成分を多孔質ゼオライト(例えばZSM5等)に担持したものとされ、一般的なPt/Pd系の選択還元触媒と同様な構成とされている。また、排気通路3に流通する燃焼排気は空気過剰率が1.0~1.7の範囲になるように内燃機関や火炉の燃焼状態が調整されている。また、触媒10入口での排気温度は供給される還元剤の沸点(例えば170℃)より高く、触媒10の酸化触媒成分の活性化温度(例えば300℃程度)より低い、触媒10上で還元剤の低温酸化反応が生じる温度範囲になるように触媒10と内燃機関または火炉等の排気発生源との距離が設定されている。

【0046】本実施形態では、マイクロコンピュータ等の制御装置30により制御弁25の開度を調節することにより、ノズル23から噴射する還元剤の流量を制御している。ノズル23からの還元剤噴射量は、排気通路3を流れる排気流量及びNO<sub>x</sub> 濃度に応じて制御される。ノズル23から噴射された還元剤は液状のまま触媒10に到達し、触媒10上で比較的緩やかに蒸発する。上述したように、本実施形態では排気温度、空気過剰率が触媒上で低温酸化反応が生じる範囲に調節されているため、触媒上では気化した還元剤が中間酸化物ROを経てラジカルに転換され、生成したラジカルが排気中のNO<sub>x</sub> と優先的に反応することにより排気中のNO<sub>x</sub> が高効率で浄化される。

【0047】なお、ノズル23からの還元剤の噴射は、連続的に行っても良いし、パルス状に間欠的な噴射を行っても良い。本実施形態では、炭化水素を吸着可能な触媒担体が使用されているため、間欠的に還元剤を噴射した場合も供給された還元剤の一部は触媒10の担体に吸着され、その後担体から侵出して低温酸化反応を生じるため、触媒10上ではラジカルが継続して生成され続けるようになる。

【0048】また、本実施形態ではPt、Pd等の酸化触媒のみを触媒10上に担持しているが、これらの酸化触媒に加えてロジウムRh等の還元触媒成分を触媒10上に担持させ、全体としてPt、Pd等の成分の酸化能力とRh等の成分の還元能力とが略同等となるようにすれば、更に高温の領域でも高いNO<sub>x</sub> 浄化効率を維持することが可能となる。

### 【0049】第2の実施形態

図2は本発明の排気浄化方法の第2の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を説明する図である。本実施

形態では、第1の実施形態と同様なRAP触媒10を内燃機関（本実施形態ではディーゼル機関）1の排気通路3に配置している。

【0050】図2に20で示すのは第1の実施形態と同様な還元剤ノズル23、制御弁25及び還元剤供給源21を備えた還元剤供給装置である。本実施形態では、還元剤としては機関1の燃料と同じディーゼル燃料油が使用される。更に、本実施形態では、還元剤ノズル23の上流側に空気を噴射する搬送空気供給装置40が設けられている。搬送空気供給装置40は還元剤ノズル23の上流側の排気通路3に配置されたエアノズル41と、ノズル41に機関始動前に加圧空気を供給可能な電動エアポンプ、エアタンク等の加圧空気供給源43を備えている。

【0051】本実施形態では、機関1始動前（例えばメインスイッチがオンにされてから機関始動操作が行われるまでの間）に触媒10に還元剤を供給する。すなわち、制御装置30は機関1のエンジンキーが挿入されたことを検知すると、電動エアポンプ43を起動してエアノズル41から排気通路3中にエアを供給する。このエアにより排気通路3には、触媒10を通して流れる空気流が生じる。また、同時に制御回路30は制御弁25を開弁して還元剤ノズル23から燃料油を噴射する。これにより、還元剤ノズル23から噴射された燃料油はエアノズル41から噴射されたエアにより生じる搬送空気流に乗って触媒10に到達し、触媒10の表面に付着する。制御回路30は、予め定めた時間だけエアノズル41からのエア噴射と還元剤ノズル23からの燃料油噴射とを行った後で機関1を始動する。ここで、燃料油噴射を行う時間は、ノズル23から噴射された燃料油により触媒10表面全体が覆われるのに必要な時間とされ、実験等により定められる。

【0052】これにより、触媒10表面全体が還元剤で覆われた状態で機関1が始動される。本実施形態では、ディーゼル機関1は通常よりも低い空気過剰率（例えば空気過剰率で1.6程度）で運転されるように機関1の燃料噴射量が設定されている。また、触媒10は、通常運転時に触媒10に到達する排気温度が前述した低温酸化反応が生じる温度範囲の上限を越えない位置に配置されている。

【0053】機関1が始動して機関の排気が触媒10に到達するようになると、触媒10の温度は上昇し、前述した還元剤の低温酸化反応が生じる温度領域になる。この時、触媒10の全表面を覆った還元剤（燃料油）が気化を開始する。また、機関1の排気の空気過剰率は1.6程度になっているため、触媒10の温度が低温酸化反応が生じる温度領域になると、触媒10の全体で燃料油が低温酸化反応を生じ徐々にラジカルを生成するようになり、触媒10全体でPt、Pd等の触媒成分表面に生成したラジカルが吸着され触媒成分表面がラジカルで覆

われるようになる。このラジカルは排気中の $\text{NO}_x$ と反応し $\text{NO}_x$ を浄化しながら消費されていく。このため、機関始動後に触媒10への還元剤の供給を停止したままでは、始動前に供給された還元剤はやがて消費されてしまい、触媒10表面上にラジカルが吸着されていない状態が生じる。触媒10表面にラジカルが存在しない状態では、排気中の酸素や $\text{NO}_x$ がPt、Pd等の触媒成分表面に吸着されてしまい、この部分では還元剤を供給してもラジカルが生成されにくくなる。

【0054】このため、本実施形態では機関が始動した後は還元剤ノズル23からの還元剤の供給を継続的にを行い、触媒10表面全体に常にラジカルが吸着された状態になるようにしている。機関始動後のノズル23からの還元剤の噴射量は触媒10で $\text{NO}_x$ との反応により消費されるラジカル量を補充可能な量とされる。これにより、触媒10上では $\text{NO}_x$ との反応に消費されるラジカル量と略同等の量のラジカルを生成する還元剤が供給されるようになり、常に触媒表面全体がラジカルで覆われた状態が継続するようになる。

【0055】このように、触媒10表面全体にラジカルが吸着された状態を継続することにより、例えば機関運転条件の変化により排気中の $\text{NO}_x$ 濃度が多少増大した場合でも、ラジカル量を充分に確保することができるため、運転条件の変動等によりラジカル不足が生じ未浄化の $\text{NO}_x$ が流出することが防止される。なお、本実施形態においても還元剤ノズル23からの還元剤の噴射は連続的であっても良いし、パルス状に間欠的に行っても良い。

#### 【0056】\* 第3の実施形態

本実施形態では、図2と同じ構成の装置を用いて機関1の運転中に還元剤の性状に応じて機関運転状態や還元剤供給量を変化させて触媒10上で常に所定量のラジカルが生成されるようにする。RAP触媒でのラジカル生成量（生成速度）は、温度条件や酸素濃度、還元剤の供給量等の条件が同一であっても還元剤の性状によって変化する。例えば還元剤としてディーゼル燃料油を供給する場合には燃料油のセタン価が高いほど同一条件でもラジカル生成量が大きいたことが判明している。

【0057】このため、同一の条件で還元剤を供給していると機関1の燃料としてセタン価の低いものを使用した場合には触媒10上で生成するラジカル量が不足して未浄化の $\text{NO}_x$ が触媒下流側に流出する場合がある。そこで、本実施形態では、機関1の燃焼室内圧力をモニターすることにより、使用燃料のセタン価を検出し、セタン価に応じて触媒温度や還元剤供給量等の反応条件を変更するようにしている。

【0058】まず、燃焼室内圧力による使用燃料のセタン価検出方法について説明する。図3はディーゼル機関の燃焼室の圧縮行程と爆発行程における圧力変化を模式的に示す図である。図3において圧縮行程ではピスト

ンの上昇により燃焼室内圧力は上昇し、圧縮行程上死点付近(図3、A点)で燃料が噴射されると、燃料の燃焼により上死点付近で燃焼室内圧力は急上昇する。図3に示すように燃料が噴射されるまでは圧縮行程における燃焼室内圧力は滑らかに上昇する。

【0059】ディーゼル機関では圧縮行程の早い時期は圧縮による温度上昇が少なく燃焼室内空気の温度が低く燃料の着火温度に到達していないため圧縮行程早期に燃料噴射を行っても燃焼室は生じず、本来は図3に実線で示すように滑らかに圧力が上昇するはずである。しかし、実際には圧縮行程早期(例えば、図3、B点)に少量の燃料を噴射すると図3に点線で示すように噴射後圧力が一時的に上昇する。しかし、この場合も燃焼は生じないため一時的に上昇した圧力は、その後通常の圧縮行程時の圧力変化(実線)に一致するようになる。

【0060】図3のように、圧縮行程早期に燃料噴射を行った場合に噴射後一時的に圧力が上昇する理由は、燃料油中に含まれるセタン価の低い直鎖状の炭化水素成分が酸化して中間酸化物ROが形成され、その際の反応熱により一時的な圧力上昇が生じるものと考えられる。また、燃料中にセタン価の低い炭化水素成分が多く含まれるほど、すなわち燃料油のセタン価が高いほど上記反応が活発となるため、通常の圧縮行程中の圧力と圧縮行程早期の燃料噴射後の圧力上昇のピークとの差(図3、 $\Delta P$ )は燃料油のセタン価が高い程大きくなる。このため、この圧力差 $\Delta P$ を燃料油のセタン価を表す指標として用いることができる。

【0061】本実施形態では、機関1の特定の気筒に燃焼室内圧力を検出可能な燃焼室圧センサを配置しており、機関の運転中定期的にセタン価測定のために気筒圧縮行程の早い時期に少量の燃料を噴射し、その後の圧力上昇のピーク値を検出する。そして、このピーク値と通常の圧縮行程における同時期の燃焼室内圧力との差 $\Delta P$ を算出し、使用燃料のセタン価を推定する。

【0062】また、本実施形態では制御回路30は、上記により推定されたセタン価に基づいて常に必要量のラジカルが触媒10上で生成されるように触媒10における反応条件を調節する。例えば、使用燃料のセタン価が低い場合には触媒上でのラジカルの生成量が低下する。このため、制御回路30は、還元剤ノズル23からの還元剤噴射量を増大することにより、触媒上でのラジカルの生成量の低下を防止する。これにより、使用する還元剤の性状の変化による $\text{NO}_x$ 浄化率の低下が防止される。

【0063】なお、触媒10でのラジカルの生成速度は触媒温度が高いほど大きくなる。このため、使用燃料のセタン価が低い場合には機関の負荷条件を変化させて触媒に到達する排気温度を上昇させるようにしても良い。また、触媒10でのラジカル生成速度は、排気の酸素濃度が高いほど大きくなる。このため、使用燃料のセタン

価が低い場合には、機関への燃料噴射量を低減して排気の空気過剰率を上昇させるようにしても良い。

#### 【0064】第4の実施形態

前述したように、RAP触媒上でのラジカルの生成量は触媒温度と雰囲気酸素濃度に応じて変化する。ところが、内燃機関の排気通路にRAP触媒を配置した場合には、触媒温度と雰囲気酸素濃度は排気温度と排気の空気過剰率により定まることになるため、機関運転状態の変化等により排気温度や空気過剰率が変化するとそれに伴って触媒上でのラジカル生成量が変化してしまう。また、触媒上でのラジカルの生成量は排気中の $\text{NO}_x$ 量に応じて調節する必要がある。

【0065】そこで、本実施形態ではラジカル生成量を支配する条件(例えば排気温度、空気過剰率)等の変化に応じて触媒への還元剤供給条件を変えることにより機関運転条件の変化によるラジカル生成量の変動を防止するとともに、排気中の $\text{NO}_x$ 量に応じて触媒上でのラジカル生成量を制御するようにしている。図4は、本実施形態の排気浄化方法の第4の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を示す図である。図4において、図3と同一の参照符号は図3のものと同様の要素を示している。

【0066】本実施形態では、排気通路3の還元剤ノズル23上流側には排気中の酸素濃度を計測可能な酸素濃度センサ31が配置されている。また、RAP触媒10下流側の排気通路には排気温度を検出する温度センサ33及び排気中の $\text{NO}_x$ 濃度を検出する $\text{NO}_x$ センサ35が配置されている。制御回路30は酸素濃度センサ31から入力する酸素濃度C、温度センサ33から入力する排気温度T及び $\text{NO}_x$ センサ35から入力する $\text{NO}_x$ 濃度 $C_{\text{NO}_x}$ を一定時間毎に監視し、前回からの酸素濃度C、排気温度T、 $\text{NO}_x$ 濃度 $C_{\text{NO}_x}$ の変化量 $\Delta C$ 、 $\Delta T$ 、 $\Delta C_{\text{NO}_x}$ を算出するとともに、これらの変化量に基づいて還元剤ノズル23からの還元剤の噴射量を制御する。

【0067】例えば、排気酸素濃度変化量 $\Delta C$ が正の場合には触媒10上でのラジカル生成量は増大傾向にあるため制御回路30は、 $\Delta C$ が正の値である限り還元剤ノズル23からの還元剤噴射量を一定量ずつ減少させる。また、反対に $\Delta C$ が負の値である場合には触媒10上でのラジカル生成量は減少傾向にあるため、制御回路30は $\Delta C$ が負の値である限り還元剤ノズル23からの還元剤噴射量を一定量ずつ増大させる。

【0068】また、同様に排気温度変化量 $\Delta T$ が正の値の場合には、ラジカル生成量は増大傾向にあり、 $\Delta T$ が負の値の場合にはラジカル生成量は減少傾向にある。このため、制御回路30は $\Delta T$ の値が正である限り還元剤噴射量を一定量ずつ減少させ、負の値である限り還元剤噴射量を一定量ずつ増大させる。また、 $\text{NO}_x$ 濃度変化量 $\Delta C_{\text{NO}_x}$ が正の値である場合には、機関排気中のN

$\text{O}_x$  量が増加した等のために触媒 10 上でラジカルが不足したことを意味するため、できるだけ速く触媒 10 上でのラジカル生成量を増大させる必要がある。そこで、この場合には制御回路 30 は還元剤噴射量を  $\Delta \text{CN O}_x$  に比例する量だけ増大するようにする。

【0069】このように、排気温度と排気酸素濃度、触媒 10 下流側の排気  $\text{NO}_x$  濃度に応じて還元剤噴射量を制御することにより、常に触媒 10 上に適量のラジカルを生成することが可能となり、ラジカルの不足により未浄化の  $\text{NO}_x$  が触媒下流側に流出することが防止される。なお、本実施形態では、触媒 10 下流側の排気  $\text{NO}_x$  濃度に応じて還元剤噴射量を調節する制御を行っているが、排気  $\text{NO}_x$  濃度に加えて、または排気  $\text{NO}_x$  濃度とともに触媒 10 下流側の排気中のラジカル成分濃度（例えばアルデヒド濃度）を検出し、ラジカル成分濃度に応じて還元剤噴射量を調節する制御を行っても良い。すなわち、触媒上でのラジカル量が  $\text{NO}_x$  量に対して不足する傾向にあると触媒下流側に流出するラジカル成分の量は減少する。このため、触媒 10 下流側排気のラジカル成分濃度が減少した場合には還元剤噴射量を増大する制御を行うことによっても触媒 10 上に常に適量のラジカルを生成することが可能となる。

#### 【0070】◎ 第 5 の実施形態

図 5 は本発明の排気浄化方法の第 5 の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を説明する図である。図 5 において、図 2 と同一の参照符号は同様な要素を示している。本実施形態においても、機関 1 の排気通路 3 上には図 2 と同様な RAP 触媒からなる排気浄化触媒 10 が配置されている。しかし、本実施形態では排気浄化触媒 10 の上流側で還元剤ノズル 23 の下流側の排気通路 3 に別の RAP 触媒（上流側排気浄化触媒）15 が配置されている点が相違している。

【0071】本実施形態の上流側排気浄化触媒 15 は、排気浄化触媒 10（下流側排気浄化触媒）と同様に Pt、Pd 等の酸化成分を担持しており下流側排気浄化触媒 10 と同様に還元剤の低温酸化反応を生じることが可能である。但し、本実施形態の上流側排気浄化触媒 15 はアルミナ等の担体を使用しており、供給された還元剤を吸着、保持する機能は有していない点が下流側排気浄化触媒 10 と相違している。また、上流側排気浄化触媒 15 の Pt、Pd 等の酸化成分の担持量は下流側排気浄化触媒 15 より少くされており、上流側排気浄化触媒 15 の酸化能力は下流側排気浄化触媒 10 の酸化能力より小さくなっている。

【0072】本実施形態においても、ディーゼル機関 1 は比較的低い空気過剰率（例えば 1.6 程度）で運転され、触媒 10、15 は機関運転中に触媒に到達する排気温度が触媒 10、15 において還元剤の低温酸化反応が生じる上限温度を越えない位置に配置されている。本実施形態においても機関運転中には還元剤供給装置 20 の

還元剤ノズル 23 から液体状の還元剤（ディーゼル燃料油）が噴射される。噴射された還元剤は、上流側排気浄化触媒 15 上で低温酸化反応を生じ、触媒上で生成したラジカルにより排気中の  $\text{NO}_x$  が還元浄化される。本実施形態では、上流側排気浄化触媒 15 の酸化能力は下流側排気浄化触媒 10 に較べて小さくなるように触媒成分量が設定されている。前述したように、触媒上で低温酸化反応により継続的にラジカルを生成するためには、触媒の酸化能力は小さい方が好ましい。このため、酸化能力の低い上流側排気浄化触媒 15 上では継続的にラジカルが生成され、 $\text{NO}_x$  の浄化率が高くなる。

【0073】ところが、本実施形態では上流側排気浄化触媒 15 の酸化能力を小さく設定したことにより  $\text{NO}_x$  の浄化率を向上させることができるものの、酸化能力が小さいため上流側排気浄化触媒 15 では供給された還元剤のうち酸化されずに触媒 15 を通過する還元剤の量が増大してしまう。上流側排気浄化触媒 15 として、下流側排気浄化触媒 10 と同様な炭化水素吸着能力を有するものを使用すればある程度この問題は防止されるものの、その場合にも多少の炭化水素が下流側に流出するため、排気性状の悪化が生じるおそれがある。

【0074】そこで、本実施形態では上流側排気浄化触媒 15 には炭化水素の吸着能力を付与せずに、未反応の炭化水素はその全量が下流側に流出するようにして、下流側に設けた排気浄化触媒 10 により排気の浄化を行う。すなわち、本実施形態では、比較的多量の炭化水素が上流側排気浄化触媒 15 で反応することなく下流側排気浄化触媒 10 に流入する。本実施形態では、下流側排気浄化触媒 10 においても低温酸化反応が生じる温度酸素条件が成立しているため、下流側排気浄化触媒 10 に到達した炭化水素は一部がラジカルに転換され、上流側排気浄化触媒 15 で浄化されなかった排気中の  $\text{NO}_x$  を還元する。また、炭化水素の残りの部分のうち一部は、酸化能力の大きい下流側排気浄化触媒 10 上で酸化され、酸化されない炭化水素は下流側排気浄化触媒 10 に吸着保持される。このため、本実施形態では  $\text{NO}_x$  の浄化率を更に向上させるとともに未反応の炭化水素の大気放出をほぼ完全に防止することが可能となっている。

#### 【0075】

【発明の効果】各請求項に記載の発明によれば、触媒に流入する排気空燃比をリッチ空燃比に調整する操作を行うことなく、高い  $\text{NO}_x$  浄化効率を達成することが可能となるという共通の効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の排気浄化方法の第 1 の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を示す図である。

【図 2】本発明の排気浄化方法の第 2 の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を示す図である。

【図 3】本発明の排気浄化方法の第 3 の実施形態を説明する図である。

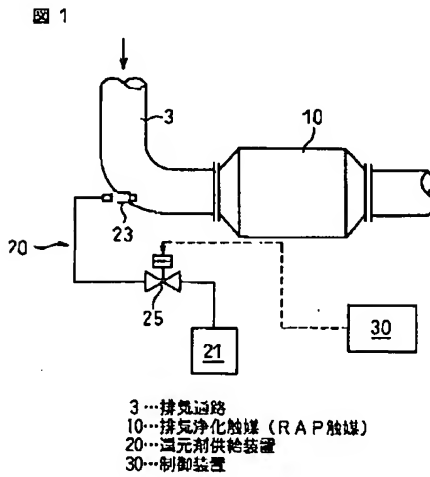
【図4】本発明の排気浄化方法の第4の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を示す図である。

【図5】本発明の排気浄化方法の第5の実施形態を実施する排気浄化装置の概略構成を示す図である。

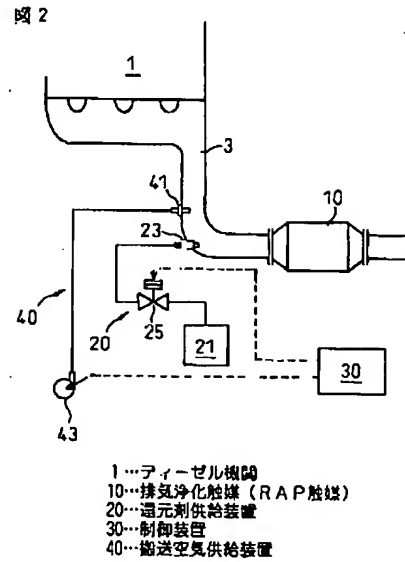
【符号の説明】

1…内燃機関  
3…排気通路  
10、15…RAP触媒  
20…還元剤供給装置  
30…制御装置

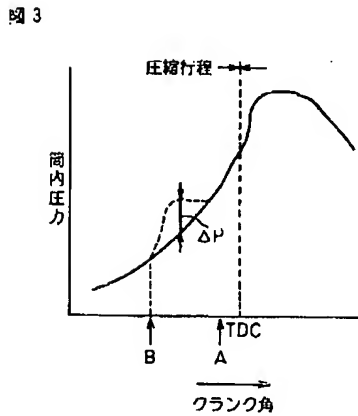
【図1】



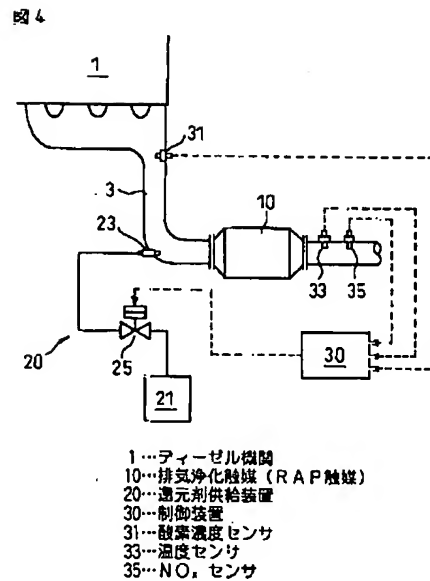
【図2】



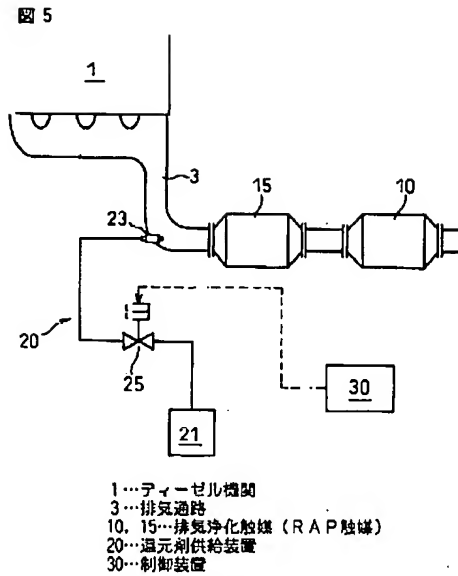
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
F 0 1 N 3/10		F 0 1 N 3/36	B
3/20		B 0 1 D 53/36	Z A B
3/36			1 0 1 B

(72)発明者 石山 忍  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 小林 正明  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田原 淳  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA18 AA28 AB02 AB05 BA01  
BA03 BA04 BA14 BA39 CA18  
CA22 CB02 CB03 CB08 DA01  
DA02 DB10 EA12 EA17 EA26  
EA33 EA34 FA02 FA04 FA12  
FA13 FB02 FB10 FC04 FC07  
GA06 GA18 GA19 GB05W  
GB06W GB07W GB09X HA08  
HA37 HB07  
4D048 AA06 AA19 AB01 AB02 AB06  
AC02 BA03X BA11X BA30X  
BA31X BA33X BA41X CA01  
CC32 CC38 CC47 DA01 DA02  
DA08 DA09 DA10 DA13 EA04  
4G069 AA03 BA01B BA07B BB02A  
BB02B BC71B BC72A BC72B  
BC75A BC75B CA03 CA07  
CA08 CA13 CA15 DA06 EE08  
ZA11B